

(6)

## Acetylation method for material containing cellulose, and manufacturing method for modified wood

Patent Number: ☐ US5525721  
Publication date: 1996-06-11  
Inventor(s): OHSHIMA YOSHINOBU (JP); HIRANO YOSHIHIRO (JP); YAMAMOTO AKIRA (JP)  
Applicant(s):: YAMAHA CORP (JP)  
Requested Patent: ☐ JP7009411  
Application Number: US19940264432 19940623  
Priority Number(s): JP19930155364 19930625  
IPC Classification: C08B3/06  
EC Classification: C08H5/04 ; C08B3/06  
Equivalents: CA2126614, ☐ DE4422356

### Abstract

A acetylating agent vapor is brought into contact with a material containing cellulose while continuously moving the acetylating agent, and thereby, the material containing cellulose is acetylated in a vapor phase. Solvents for dilution, catalysts, and an immersion process in an acetylating agent (liquid) are not necessary, and thereby, it is not merely the case that the process is simplified, but the acetylation period is shortened as a result of the increase in reaction efficiency, and the accumulation of excess heat of reaction in the material containing cellulose during the reaction is prevented, and thereby, the uniformity of acetylation is improved. Furthermore, in the present invention, wooden strips acetylated by this method are accumulated and modified wood is manufactured. This modified wood has superior resistance to moisture, possesses no acetic acid odor, and does not cause rusting.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

[TOP](#)

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-9411

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 2 7 K 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 9123-2B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-155364

(22) 出願日 平成5年(1993)6月25日

(71) 出願人 390027029

住友ケミカルエンジニアリング株式会社  
千葉県千葉市美浜区中瀬一丁目7番1号

(71) 出願人 000004075

ヤマハ株式会社  
静岡県浜松市中沢町10番1号

(71) 出願人 000187459

松浦株式会社  
大阪府中央区久太郎町一丁目九番二八号

(72) 発明者 大島 義信

千葉県千葉市美浜区中瀬一丁目7番1号  
住友ケミカルエンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外4名)

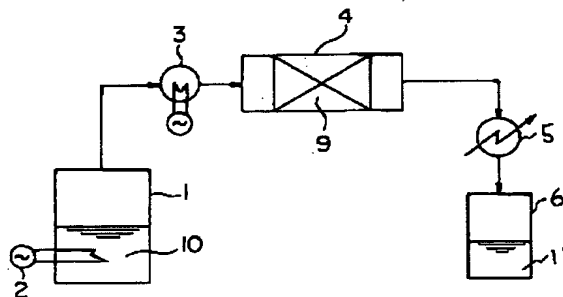
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース含有材のアセチル化および改質木材の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 セルロース含有材（木材ファイバー等）に対して、気体状態のアセチル化剤（例えば無水酢酸の蒸気）を移動させつつ接触させることにより、該セルロース含有材を気相中でアセチル化する。

【効果】 希釈用溶媒、触媒及びアセチル化剤（液体）への浸漬処理を不要としたことにより、工程が簡略化されるのみならず、反応効率の向上によりアセチル化の反応時間が短縮され、且つ、反応中のセルロース含有材において反応熱の過度の蓄積が防止されることにより、アセチル化の均一性が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロース含有材に対して、気体状態のアセチル化剤を移動させつつ接触させ、該セルロース含有材を気相中でアセチル化することを特徴とするセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項2】 前記セルロース含有材が、表面積を増大させた木材片である請求項1記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項3】 前記木材片が、木材の薄片である請求項2記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項4】 前記木材片が、木材の単板である請求項2記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項5】 前記木材片が、木材を解繊して得られた木質繊維である請求項2記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項6】 前記セルロース含有材が、植物繊維である請求項1記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項7】 前記植物繊維が、麻、トウキビ、竹、またはワラである請求項6記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項8】 前記気体状のアセチル化剤が、液体の蒸気である請求項1記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項9】 前記液体が、無水酢酸である請求項8記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項10】 前記気体状のアセチル化剤をセルロース含有材に接触させる前に、該気体状アセチル化剤を予熱する請求項1記載のセルロース含有材のアセチル化法。

【請求項11】 表面積を増大させた木材片に対して、気体状態のアセチル化剤を移動させつつ接触させることにより、気相中で該木材片をアセチル化する工程と；該アセチル化木材片を集積し、一体化成形する工程とを含むこと特徴とする改質木材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、木材片等のセルロース含有材（ないしセルロース系構成材）のアセチル化法およびこれを用いる改質木材の製造方法に関し、より具体的には、セルロース含有材を気相中でアセチル化する方法、及び気相中でアセチル化した木材片を集積し、一体化成形することにより、吸湿性が少なく、優れた耐湿性を有する木材を得る改質木材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 セルロース含有材の一種である木材は、比ヤング率および比強度が高く、加工が極めて容易なこと等から住宅や家具等の材料として、また、音響的特性に優れていることから、楽器の音板として、古くから使用されてきた。

【0003】 近年、木材の持つ特性が人間の心理、精神

衛生、健康に対し望ましい作用を及ぼすことが科学的に明らかにされつつあり、住宅の内装仕上げ材料としての木材の重要性が認識されてきている。また、一方では、コンクリートや金属にはない木材の優美さが評価され、大架建造物の構造部材として注目を集めている。

【0004】 しかしながら、木材はこれらの優れた特性を持つ反面、これを使用する環境や部位によっては、腐りやすい、寸法が狂いやすい、耐水・耐湿性が他の材料に比べて劣る、あるいは、白アリ、フナクイムシ等に食われ易いという欠点をも有する。このような木材の欠点を除去する点からは、木材の性質の改良や、木材に新しい性能を付与することが重要であり、そのためには、木材の化学修飾は極めて有効な手段である。

【0005】 木材を始めとするセルロース含有材の化学修飾は、通常、セルロース含有材の細胞壁成分の主として水酸基を他の官能基で置換することにより行われている。このようなセルロース含有材の化学修飾の一つとして、セルロース含有材のアセチル化がある。

【0006】 従来より、セルロース含有材のアセチル化法としては、以下のような方法が知られている。

【0007】 ①触媒として多価の金属ハロゲン化物を用いて、木材を無水酢酸によりアセチル化する方法（英国特許第579255号）。好適な処理においても、無水酢酸、酢酸および塩化亜鉛の混合物を用いて、38～50℃で24時間という長時間を必要とした。

【0008】 ②第3級アミンおよびアセトンのような他の成分と混合させた無水酢酸を含有する水分のないアセチル化媒体により、オープン乾燥処理木材薄片を処理する方法（米国特許第2417995号）。好適な処理は、無水酢酸とピリジンとの混合物により蒸気相作業として行われた。このアセチル化法においては、ピリジンが回収困難な複合体を形成し、反応温度が高すぎる場合にはピリジンが木材を蒸黒くし、反応温度が低すぎる場合には反応時間が比較的長く、しかも種々の作業が実質的な量の有害または可燃性の化学製品を用いることを必要とするという欠点があった。

【0009】 ③触媒を用いず、無水酢酸を105℃で150～170psi（1.0～1.2Mpa）の絶対圧力でキシレンと組み合わせて用いて木材をアセチル化する方法（米国特許第3094431号）。この方法は触媒を用いない一方で特別な処理を必要とし、また過剰反応物及び副産物の回収を複雑にする揮発性で可燃性の有機溶媒の使用が不可欠という欠点があった。

【0010】 ④硫酸アルミニウム（触媒として作用できる）を含有するハードボードを、無水酢酸を用いて蒸気相でアセチル化する方法（TAPPI、1966年第49巻1号）。この方法においては、上記硫酸アルミニウムの使用を不可欠とするのみならず、非常に長い暴露時間（一晚の加熱）が必要であった。

【0011】 ⑤上記方法を改善するために、触媒や溶媒

3

を使用しないリグノセルロース材料の処理方法（特開昭62-64501号）も知られている。この方法は、上記材料を予め無水酢酸液に浸漬した後余剰の無水酢酸液を排除し、120℃で2～8時間処理する方法であり、上記したアセチル化法に比べて短時間の処理を可能としている。しかしながらこの方法においては、製品の品質上の制約から処理温度を120℃までしか上げることができず、そのため処理時間の短縮にも限界がある。また、アセチル化処理の前工程として、材料を無水酢酸の液に浸漬し、その後余剰の無水酢酸液を除去するという余分な工程を必要としていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、従来のセルロース含有材のアセチル化法は種々の欠点を有していたため、商業的な規模で実施することが不可能であるか、あるいは商業的な規模で実施可能であっても、反応時間が長い、工程が複雑である等の理由により製造コストが高いという欠点を有していた。

【0013】 この発明の目的は、アセチル化処理工程の前の無水酢酸（液状）への浸漬処理を不要としたセルロース含有材のアセチル化法を提供することにある。

【0014】 この発明の他の目的は、従来のものに比べて反応時間を短縮したセルロース含有材のアセチル化法を提供することにある。

【0015】 この発明の他の目的は、従来のものに比べてアセチル化の均一性を向上させたセルロース含有材のアセチル化法を提供することにある。

【0016】 この発明の他の目的は、触媒、溶媒、および希釈剤等のアセチル化剤以外の原料ないし副原料の使用を必須とせず、アセチル化処理後の余剰の反応物および副生物の回収を大幅に簡素化したセルロース含有材のアセチル化法を提供することにある。

【0017】 この発明の他の目的は、高い圧力の使用を必須としないセルロース含有材のアセチル化法を提供することにある。

【0018】 この発明の他の目的は、耐湿性に優れた改質木材の効率的な製造方法を提供することにある。

【0019】 この発明の他の目的は、熱可塑性に優れた改質木材の効率的な製造方法を提供することにある。

【0020】 この発明の他の目的は、酢酸臭のない改質木材の製造方法を提供することにある。

【0021】 この発明の更に他の目的は、木材に接触する金属材料（クギ等）の錆の発生を抑制できる改質木材の製造方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】 この発明者は、鋭意研究の結果、表面積を増大させた木材片等からなるセルロース含有材に対して、気体状のアセチル化剤を相対速度を持たせつつ接触させることにより、気相中でアセチル化を行うことが、上記目的の達成に極めて効果的であるこ

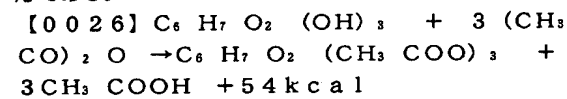
4

とを見い出した。

【0023】 この発明のセルロース含有材のアセチル化法は上記知見に基づくものであり、より詳しくは、セルロース含有材に対して、気体状態のアセチル化剤を移動させつつ接触させ、該セルロース含有材を気相中でアセチル化することを特徴とするものである。

【0024】 この発明によれば、更に、表面積を増大させた木材片に対して、気体状態のアセチル化剤を移動させつつ接触させることにより、気相中で該木材片をアセチル化する工程と；該アセチル化木材片を集積し、一体化成形する工程とを含むこと特徴とする改質木材の製造方法が提供される。

【0025】 一般に、セルロース含有材のアセチル化は、以下の反応式に示すように、かなりの発熱を伴う反応である。



したがって、セルロース含有材のアセチル化反応においては、反応の進行に伴う反応熱の蓄積によりアセチル化すべきセルロース含有材の温度が上昇するため、反応温度のコントロールが重要になる。この反応温度コントロールが不適切な場合には、例えば、過度の反応熱の蓄積によるセルロース含有材の炭化、あるいは不均一なアセチル化が生じ易くなる。しかしながら、上述したようなこの発明のセルロース含有材アセチル化法においては、無水酢酸等の気体状態のアセチル化剤が、被処理物たるセルロース含有材に対して相対速度を有しているため、上記反応熱が容易に除去され反応温度コントロールが容易となる。

【0027】 更に、この発明においては、セルロース含有材に対して気体状態のアセチル化剤が相対速度を有しているため、セルロース含有材に対してアセチル化剤の蒸気が相対速度を有しないアセチル化法（例えば、セルロース含有材を、反応容器中に該反応容器の底部から離して保持し、該底部に滴した無水酢酸を加熱することにより、上記セルロース含有材を無水酢酸の蒸気で単に燻蒸する方法）に比べて反応の均一性が向上し、より均一なアセチル化が可能となる。

【0028】 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、この発明を詳細に説明する。

【0029】（セルロース含有材）この発明においては、アセチル化すべき材料たるセルロース含有材は特に制限されないが、比表面積が比較的大きいセルロース含有材が好ましく用いられる。より具体的には、例えば、このようなセルロース含有材として、植物の繊維および／又は表面積を増大させた木材片が好ましく用いられる。

【0030】 上記植物繊維としては、例えば、麻、トウキビ、竹、ワラ等を用いることができる。

5

【0031】一方、上記表面積を増大させた木材片としては、例えば、薄片、小片、細片、あるいは木質繊維等を使用することができる。これらのセルロース含有材を得る方法は特に限定されないが、以下に記載するような「充填密度」を与えるセルロース含有材が得られるような方法であることが好ましい。例えば、「表面積を増大させた木材片」の一種たる木質繊維は、木材を解繊することにより得ることが好ましい。

【0032】より具体的には例えば、木質繊維としては、木材をチップでチップ化し、得られたチップを解繊したものを用いることが好ましい。この解繊においては、高圧蒸気により蒸煮した後、ディスクリファイナ等によって解繊する方法が好ましく用いられる。この木質繊維としては、幅が細く（好ましくは、平均幅で数10 $\mu$ m～1.5mm程度）、長さの長い（好ましくは、平均長さで1～40mm程度）ものを用いることが、アセチル化反応をの効率的に進行させる点から好ましい。

【0033】この発明においては、上記したセルロース含有材を気体状態のアセチル化剤によりアセチル化するが、このアセチル化に先立ち、セルロース含有材を乾燥し、含水率を3%以下（更には1%以下）としておくことが好ましい。この含水率は、例えば水分測定器により測定することができる。

【0034】上記セルロース含有材の乾燥は、例えば、セルロース含有材を熱風（好ましくは、80～120℃）で120～180分程度乾燥することが好ましい。更に時間を短縮するために減圧してもよい。

【0035】この発明においては、アセチル化すべきセルロース含有材の充填密度は、20～60kg/m<sup>3</sup>程度（更には30～40kg/m<sup>3</sup>程度）であることが好ましい。

【0036】（アセチル化剤）この発明においては、気体状態のアセチル化剤を移動させつつセルロース含有材と（気相で）接触させて、アセチル化反応を行う。したがって、この発明で用いるアセチル化剤は、アセチル化の反応温度において気体状態であれば足り、常温（25℃）においては気体、液体のいずれであってもよい。実際の反応操作の容易さという点からは、アセチル化剤は常温において液体であることが好ましい。より具体的には例えば、気体のアセチル化剤としては、ケテンが好ましく用いられ、液体のアセチル化剤としては、無水酢酸等の酢酸誘導体が好ましく用いられる。反応性と腐食性とのバランスの点、あるいは反応生成物の回収・再利用が容易な点からは無水酢酸が特に好ましく用いられる。

【0037】この発明に用いる無水酢酸は、ある程度の不純物（例えば酢酸）を含有していてもよい。アセチル化反応の効率の点からは、該無水酢酸の純度は、60（重量）%以上であることが好ましく、80%以上（特に90%以上）であることが更に好ましい。

6

【0038】（希釈剤）この発明における気相アセチル化においては、反応熱の蓄積を防ぐことが容易であるため、上記アセチル化剤は、通常は希釈せずに用いることができる。しかしながらこの発明においては、必要に応じて、上記アセチル化剤をこれと反応しない不活性な溶媒（例えばキシレン）で希釈して用いることも可能である。この場合の不活性溶媒の使用量は、アセチル化剤100（重量）部に対して80部以下（更には70部以下）であることが好ましい。

【0039】このようにアセチル化剤を溶媒で希釈して用いた場合、発熱反応であるアセチル反応を温和な状態で進めることができ、セルロース含有材の過度のアセチル化や熱劣化を抑えることが容易となる反面、アセチル化反応の速度低下を招き、アセチル化剤の回収・再利用が複雑化する傾向がある。したがって、アセチル化剤の溶媒希釈は、これらのバランスを考慮しつつ行うことが好ましい。

【0040】（前処理）この発明における気相アセチル化においては、高いアセチル化度を比較的短い時間で得ることが容易であるため、通常はセルロース含有材の前処理は不要である。しかしながら、この発明における気相中でのアセチル化に先立って、必要に応じ、セルロース含有材を触媒で前処理することも可能である。この前処理は、セルロース含有材を酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩の1～10%水溶液中に、10分～2時間程度浸漬する方法や、上記水溶液をセルロース含有材に減圧下に注入する方法等によって行うことが好ましい。このような前処理が施されたセルロース含有材は、必要に応じて乾燥した後、上述の気相アセチル化反応に供することとなる。

【0041】このような触媒による前処理をセルロース含有材に施すことにより、気相におけるアセチル化反応が促進され、反応時間の短縮化、アセチル化度の向上が容易となる反面、工程が複雑化する傾向がある。したがって、この前処理は、これらのバランスを考慮しつつ行うことが好ましい。

【0042】（気相アセチル化）この発明においては、セルロース含有材は、該セルロース含有材に対して気体状態のアセチル化剤が相対速度を有するような状態で、気相でアセチル化される。セルロース含有材と気体状態のアセチル化剤との間に相対速度を与える方法は、特に限定されないが、反応器中にセルロース含有材を実質的に固定して保持し、該セルロース含有材中を気体状態のアセチル化剤を移動させるようにして通過させる方法、ないし反応器中のセルロース含有材自身を攪拌等で攪拌しつつ、気体状態のアセチル化剤を移動させるようにして通過させる方法、更には反応器中のセルロース含有材自身を掻きまぜながら移動させつつ、気体状態のアセチル化剤を移動させる様にして通過させる方法等が利用可能である。

7

【0043】この発明の気相アセチル化に好適に使用可能な反応装置の一例を図1のフローシートに示す。図1を参照して、蒸発器1に加熱ヒーター2が付属している。蒸発器1は配管を介して、必要に応じて配置される予熱ヒーター3に接続され、更に配管を介して順次反応缶4、コンデンサー5、更に受器6に接続されている。

【0044】この発明の気相アセチル化に際しては、例えば、上記反応缶4の内部にアセチル化すべきセルロース含有材9（例えば木材ファイバー）を充填し、蒸発器1内に満たしたアセチル化剤10（例えば無水酢酸）を加熱ヒーター2にて加熱して該アセチル化剤の蒸気を生じさせて反応缶4に導き、反応缶4中に充填したセルロース含有材9中を通過させる。この場合、気体状態のアセチル化剤をセルロース含有材9中を通過させる前に、該アセチル化剤10を予熱ヒーター3で予熱することは、気体状態のアセチル化剤の温度上昇を促すことにより、アセチル化の反応速度を増大させる点から好ましい。

【0045】このようにセルロース含有材9中を通過した気体状態のアセチル化剤は、例えば、副生する酢酸の蒸気と共にコンデンサー5の作用により液化して、受器6に留出液として留まる。

【0046】この発明の気相アセチル化においては、従来の方法よりも反応速度を著しく増大させることが可能であり、反応に要する時間を著しく短くすることが可能である。従って工業化規模においては、反応の進行に伴う反応熱の除去および反応温度のコントロールが重要になってくる。このような点から特に好適に使用可能な反応装置の一例を図2のフローシートに示す。

【0047】上記図2の反応装置においては、反応缶4の出口ガスを再び反応缶4の入口に導くため、循環プロワー7を配置し、反応缶4内で発生する反応熱の除去のために、循環ライン中にクーラー8を配置した以外は、図1の構成と同様である。

【0048】（反応条件）この発明のアセチル化において、反応温度は、例えば、アセチル化剤として無水酢酸を用いる場合、140～250℃、更には170～180℃であることが好ましい。

【0049】反応時間は、通常15分～4時間程度（更には15～30分間程度）であることが好ましいが、反応温度、要求されるアセチル化度等によって適宜変更することが可能である。

【0050】反応圧力は、特に制限されず、用いる設備の特性（例えば、プラントのスケール、耐圧性等）、設備の経済性等から、適宜決定することが可能であるが、通常は、常圧から2kgf/cm<sup>2</sup>G程度で充分である。

【0051】気体状態のアセチル化剤のセルロース含有材中の移動速度（空塔速度）は特に制限されないが、0.1～1.0m/sec、更には0.2～0.5m/

8

secであることが好ましい。

【0052】上述したようなアセチル化によるセルロース含有材のアセチル化度は、重量増加率（すなわち、アセチル化によるセルロース含有材の重量増加分は、アセチル化前のセルロース含有材重量で割ったもの）で、通常10～30%程度であることが好ましいが、要求される耐温性に応じて適宜変更することが可能である。

【0053】この発明のセルロース含有材アセチル化法ないし改質木材の製法においては、セルロース含有材片のアセチル化を気相中で行っているの、従来の液相中で行っているの、従来の液相中アセチル化法に比べ、アセチル化剤の使用量を減少させることができる。

【0054】更に、この発明のセルロース含有材アセチル化は気相中での反応であるので、反応後のセルロース含有材片に残存するアセチル化剤が、液相のものに比べて少量となる。したがって、この発明によれば、水洗等によるアセチル化剤の除去が容易となり、製造されたアセチル化セルロース含有材ないし改質木材には酢酸臭が残るようなことがない。

【0055】（後処理）上記したような気相中でのアセチル化反応が施されたセルロース含有材は、通常、水または温水で洗浄され、セルロース含有材に付着している余剰のアセチル化剤が除去された後、所定の含水率まで乾燥される。

【0056】（改質木材の製法）上記後処理後のアセチル化セルロース含有材たるアセチル化木材片（例えば、アセチル化木材繊維）は、次いで集積、固化され、板状、柱状などの任意の形状の改質木材に成形される。

【0057】この集積、固化は、アセチル化木材片の表面に合成樹脂接着剤等からなるバインダーを塗布し、このバインダー塗布後の木材片を所定の型内に充填し、加熱・加圧して硬化、一体化する常法によって行うことができる。

【0058】このようにしてアセチル化木材片を一体化成形した改質木材は、方向性が少ない、均質で加工が容易である、形状が平面に限られず、曲面のものまで成形でき、大量生産が可能であるなどの特徴を有する。アセチル化前の木質繊維を単に一体化成形した木材ボードは、繊維間の空隙に起因して多孔質の性状を有し、実質的な表面積が大きいため、吸湿率が高く耐湿性に劣る欠点があるが、このような欠点は、上記したアセチル化によって除去される。また、このようなアセチル化により、木材のクリープ性（一定の荷重下での変形性）も改善される。

【0059】以下、実施例によりこの発明を更に具体的に説明する。

【0060】

【実施例】

実施例1

木材（北米産レッドシーダー）を蒸煮、解繊して得られ

た細長の木材ファイバー（繊維の平均長さ：20mm）の全乾燥物（含水率1%）約15gを用意した。

【0061】この実施例においては、図1に示すような反応装置を用い、内径50mm、長さ300mmのガラス製の反応缶4中に、セルロース含有材9たる上記木材ファイバー約15gを詰め、蒸発器1に、アセチル化剤10たる無水酢酸2.5lを入れ、加熱ヒーター2により加熱して無水酢酸を蒸発させ、予熱ヒーター3で142℃に予熱して、上記反応缶4に充填した木材ファイバー9中に、その無水酢酸蒸気を通させ、該木材ファイバーのアセチル化を行った。アセチル化処理の条件は、反応温度を140℃、反応時間を0.5時間とした。

【0062】上記のようにアセチル化処理した木材ファイバーを水洗して含水率1%まで乾燥し、重量増加率（アセチル化度）を測定した。

【0063】更に、アセチル化の均一性を評価するため、反応缶4の壁側に配置されていた木材ファイバーの部分、および反応缶4の中央部（内側）に配置されていた木材ファイバーの部分を別々に採取し、上記と同様に水洗、乾燥した後、FT-IR（ATR法）によって赤外吸収スペクトルを測定し、1230cm<sup>-1</sup>および1740cm<sup>-1</sup>（CH<sub>3</sub>COORの吸収）の吸光度を比較した。

#### 【0064】実施例2

この実施例においては、反応缶4に導入する無水酢酸蒸気を予熱ヒーター3で約180℃に予熱し、アセチル化処理温度を180℃にしたこと以外は、実施例1と同様に木材ファイバーのアセチル化を行なった。

【0065】このように温度を高くした場合、木材ファイバーに対してアセチル化剤の蒸気が相対速度を有しない方法では該木材ファイバーの炭化等を起す虞れがあったが、この実施例においては、無水酢酸蒸気を0.2m/sec（空塔速度）で流したことにより、木材ファイバー相の温度を均一にでき、木材ファイバーの炭化を防止できた。

【0066】上記のようにアセチル化処理した木材ファイバーを、実施例1と同様に水洗、乾燥して、重量増加\*

\*率を測定した。更に、実施例1と同様の方法で木材ファイバーのアセチル化の均一性を評価した。

#### 【0067】参考例1

この参考例においては、図3のフローシートに示す反応装置を用いた。図3を参照して、この反応装置においては、3リットルの反応缶20の上部にはコンデンサー21が接続され、上記反応缶20の周囲には、加熱ヒーター22が配置されている。

【0068】この参考例においては、上記反応缶20中に約100mlの無水酢酸23を入れ、その上に、該無水酢酸（液体）と直接に接触しないようにして、上記実施例1で用いたと同様の木材ファイバー25（約100g）を詰めたステンレス網24（大きさ：約15cmφ×深さ15cm）を配置した。反応缶20全体を上記加熱ヒーター22で140℃に加熱し、無水酢酸23を蒸発させることにより、木材ファイバー25をアセチル化した。

【0069】このアセチル化においては、木材ファイバーの温度が120℃に達してから0.25、0.5、0.75、1.0時間というように反応時間を変えて処理した。

【0070】この参考例においては、反応缶20内では無水酢酸の蒸気が加熱により対流しているのみであるため、木材ファイバー塊25の外側は無水酢酸の蒸気（140℃）で冷却されるが、該ファイバー塊25の内側は反応熱の蓄積により180～200℃の温度に達しており、ファイバー塊25の内側ではファイバーの炭化が生じていた。

【0071】上記のようにアセチル化処理した木材ファイバーを、実施例1と同様に水洗、乾燥して、重量増加率を測定した。更に、実施例1と同様に、FT-IRを用いて木材ファイバーのアセチル化の均一性を評価した。

【0072】上記した実施例および参考例により得られた結果を下記表1および表2にまとめて示す。

#### 【0073】

#### 【表1】

アセチル化による木材ファイバーの重量増加率(%)

	反応時間 (hour)			
	0.25	0.5	0.75	1.0
実施例1	10.2	15.6	—	—
実施例2	16.1	21.4	—	—
参考例1	10.8	17.4	21.0	24.2

【0074】

50 【表2】

	1740 cm <sup>-1</sup> の吸光度		繊維全体の重量増加率(%)
	内側	壁側	
実施例 1 (0.5時間処理)	0.008	0.008	15.6
実施例 2 (0.5時間処理)	0.013	0.013	21.4
参考例 1(0.25時間処理)	0.11	0.006	10.8

【0075】

【発明の効果】この発明によれば、セルロース含有材に対して、気体状態のアセチル化剤を移動させつつ接触させることを特徴とするセルロース含有材のアセチル化法、およびこのようにアセチル化したセルロース含有材たる木材片を集積し、一体化成形することを特徴とする改質木材の製造方法が提供される。

【0076】上述したようにこの発明によれば、以下のような効果が得られる。

【0077】(1) アセチル化剤(液体)への浸漬処理を不要としたことにより、工程が簡略化される。

【0078】(2) 気体状態のアセチル化剤を移動させつつセルロース含有材に接触させるため、反応効率が向上し、アセチル化の反応時間を短縮できる。

【0079】(3) 気体状態のアセチル化剤を移動させつつセルロース含有材に接触させるため、反応中のセルロース含有材において反応熱の過度の蓄積が防止され、アセチル化の均一性が向上する。

【0080】(4) 上記反応効率の向上ないしは反応熱の蓄積防止により、触媒、溶媒、および希釈剤等のアセチル化剤以外の原料ないし副原料の使用が必須とされないため、アセチル化処理後の余剰の反応物および副物の回収が大幅に簡素化される。

【0081】(5) 気体状態のアセチル化剤を移動させつつセルロース含有材に接触させるため、高い圧力の使用を必須とせず、良好な反応効率が得られる。

【0082】(6) 高く、且つ均一性の向上したアセチル化度を有する木材片が容易に得られるため、該アセチ

ル化木材片を一体化成形することにより、熱加塑性(一体化しやすい)および耐水・耐湿性に優れ、クリープ性および寸法安定性が良く、腐りにくく、しかも白アリ、フナクイムシ等に食われにくい改質木材を効率的に製造できる。

【0083】(7) 気相中でアセチル化を行うことにより、液相中でアセチル化を行う従来の方法に比べて、アセチル化剤の使用量が大幅に低減できるため、水洗等の後処理後にはアセチル化セルロース剤に酢酸が残りにくい。したがって酢酸臭がなく、該セルロース含有材に接触する金属材料(クギ等)の錆の発生を防止できる。更には、アセチル化剤の効率的な利用により、生産コストを安価に押えることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の気相アセチル化に好適に使用可能な反応装置の一態様を示すフローシートである

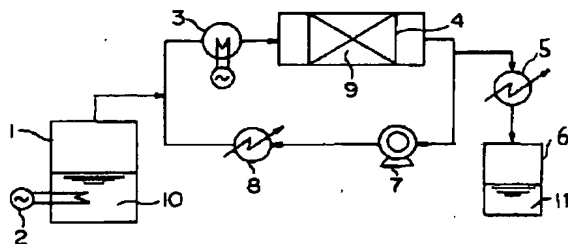
【図2】この発明の気相アセチル化に好適に使用可能な工業規模の反応装置の一態様を示すフローシートである。

【図3】参考例1において使用したアセチル化反応装置を示すフローシートである。

【符号の説明】

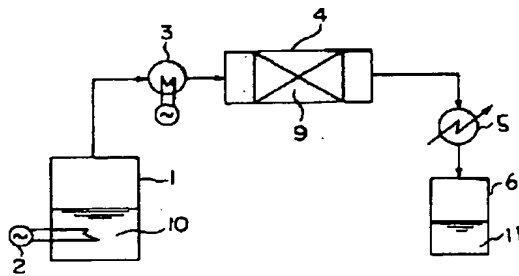
1…蒸発器、2…加熱ヒーター、3…予熱ヒーター、4…反応缶、5…コンデンサー、6…受器、7…循環プロワー、8…クーラー、9…セルロース含有材、10…アセチル化剤、11…留出液、20…反応缶、21…コンデンサー、22…加熱ヒーター、23…無水酢酸、24…ステンレス網、25…木材ファイバー。

【図2】

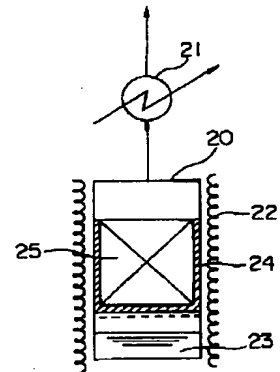




【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 平野 善啓  
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

(72)発明者 山本 章  
愛知県名古屋市中区大須四丁目1番52号  
松浦株式会社内